

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 juillet 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/066070 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C01B 25/22**, 25/32

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2004/053697

(22) Date de dépôt international :  
23 décembre 2004 (23.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
2003/0683 24 décembre 2003 (24.12.2003) BE

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**ECOPHOS** [BE/BE]; rue Laid Burniat, 3, B-1348 Louvain-la-Neuve (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **TAKHIM, Mohamed** [MA/BE]; rue M. Yourcenar 11, boîte 101, B-1348 Louvain-la-Neuve (BE).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** etc.; Gevers & Vander Haeghen, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR ETCHING PHOSPHATE ORES

(54) Titre : PROCEDE D'ATTAQUE DE MINERAI DE PHOSPHATE

(57) Abstract: The inventive method for etching phosphate ores involves a single-pass digesting of ores whose P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content is greater than 20 % in weight by at least 10 % in weight of a hydrochloric aqueous acid solution associated with an etching solution formation and the separation of the insoluble solid phase and the aqueous phase of said etching solution. Said method consists in pre-neutralising the etching solution by a neutralising agent prior to said separation in such a way that the etching solution pH which is less than pH to which an important part of phosphate ions in solution precipitates in the form of calcium monohydrogen phosphate (DCP) is adjusted and in subsequently neutralising said separated aqueous phase in such a way that a pure DCP is precipitated.

(57) Abrégé : Procédé d'attaque de minerai de phosphate, comprenant : une digestion en une étape et en co-courant de minerai présentant une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supérieure à 20 % en poids par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à moins de 10 % en poids, avec formation d'une liqueur d'attaque, et une séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque, ce procédé comprenant une neutralisation préalable de la liqueur d'attaque par un agent neutralisant, avant ladite séparation, de manière à ajuster dans la liqueur d'attaque à un pH qui est inférieur au pH auquel une part significative des ions phosphate en solution précipitent sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP), ainsi qu'une neutralisation ultérieure de la phase aqueuse séparée susdite de façon à faire précipiter du DCP pur.



WO 2005/066070 A1

**“Procédé d'attaque de minéral de phosphate”**

La présente invention est relative à un procédé d'attaque de minéral de phosphate, comprenant :

- une digestion de minéral de phosphate par une solution aqueuse  
5 d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse, dans laquelle du phosphate de calcium est en solution, et d'une phase solide insoluble, contenant des impuretés,
- une première séparation entre la phase solide insoluble et la phase  
10 aqueuse de la liqueur d'attaque,
- une neutralisation préalable d'un milieu aqueux contenant du phosphate de calcium en solution à un premier pH inférieur au pH auquel une part significative de ce phosphate de calcium en solution précipite sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP),  
15 avec précipitation d'impuretés,
- un isolement des impuretés précipitées à partir du milieu aqueux préalablement neutralisé,
- une neutralisation ultérieure dudit milieu aqueux préalablement  
20 neutralisé à un second pH supérieur au premier pH susdit, avec précipitation de DCP, et
- une deuxième séparation entre le milieu aqueux ultérieurement neutralisé, qui est une solution aqueuse de chlorure de calcium, et du DCP précipité.

On connaît depuis longtemps des procédés prévoyant une attaque  
25 chlorhydrique de minéral de phosphate (voir par exemple les brevets US-3304157, GB-1051521, ES-2013211 et SU-A-1470663).

Ces procédés présentent l'inconvénient de faire généralement usage, pour l'attaque, d'une solution concentrée d'HCl, pouvant atteindre 20 % et même 30 % en poids. Le minerai à utiliser doit être de bonne qualité, c'est-à-dire à teneur en  $P_2O_5$  élevée, et un broyage fin du minerai est généralement requis, ce qui augmente les coûts. On obtient au cours de l'attaque un choc thermique, dû non seulement à l'exothermie de la réaction, mais aussi à l'énergie de dissolution dégagée, et les matières insolubles sont donc difficiles à séparer, car la liqueur obtenue est visqueuse et chargée de matières organiques originaires du minerai. Etant donné la haute température et la concentration de la solution d'HCl, des problèmes de corrosion importants surgissent.

On connaît aussi un procédé d'attaque chlorhydrique dans lequel le minerai est soumis à une première attaque, limitée, par de l'acide chlorhydrique dilué (v. US-A-3.988.420). Ce procédé a pour but uniquement de dissoudre dans la roche, par cet acide dilué, une part substantielle de carbonate de calcium, mais le moins de phosphate possible, ce qui donne une phase solide enrichie en  $P_2O_5$  pour la suite du traitement.

On connaît par ailleurs un procédé d'attaque chlorhydrique, tel qu'indiqué au début (voir FR-A-2115244). Ce procédé consiste à traiter des minerais très pauvres en phosphate, dans un processus en contre-courant, par plusieurs concentrations d'acide chlorhydrique successives. Ce processus nécessite un appareillage complexe et coûteux, pour se débarrasser d'énormes quantités de sable et d'autres insolubles qui polluent ce minerai. Il en résulte une perte de  $P_2O_5$  dans le traitement des insolubles, qui doit être récupérée autant que possible par des étapes de lavage.

Lorsqu'un minerai de phosphate est digéré dans du HCl dilué, deux résultats déterminent la faisabilité de l'attaque :

- le rendement en  $P_2O_5$  solubilisé dans la phase liquide. Tout  $P_2O_5$  qui reste en résidu solide est une perte et réduit le rendement. Ce rendement s'exprime en % du  $P_2O_5$  présent dans le minerai traité.
- le niveau de pureté du produit final, qui augmente lorsque le taux d'impuretés dissoutes dans la phase liquide de l'attaque diminue. Les impuretés, au sens de l'invention, sont tous les composants (anions, cations et métaux lourds, etc.) qui ne sont pas de l'eau, du  $P_2O_5$ , et des ions calcium et chlore. Dans la suite de la description, deux éléments seront choisis comme standards représentatifs du degré de pureté du produit final, à savoir le fluor et le fer. Le produit final sera, dans la suite, du monohydrogénophosphate de calcium (DCP) où la teneur maximale prévue sera de 0,2% pour F et de 0,05% pour Fe.

Il faut noter que plus le rendement en  $P_2O_5$  solubilisé est grand, plus le degré de pureté est bas, car lorsque tout le  $P_2O_5$  est dissous, généralement la plupart des impuretés le sont aussi. Il faut donc faire un compromis entre le degré de pureté souhaité pour la qualité du produit final et la valeur minimum du rendement en  $P_2O_5$  solubilisé qui peut être admise pour que le procédé reste rentable, ce qui est principalement déterminé par le coût de la matière première.

Lorsque le minerai de départ est de qualité convenable on a déjà prévu d'appliquer un procédé comprenant une digestion du minerai de phosphate par une solution aqueuse de HCl à 10 % en poids au maximum, une séparation entre les insolubles et une phase aqueuse contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium, et une neutralisation de la phase aqueuse pour faire précipiter du DCP (voir demande de brevet internationale n° PCT/BE03/00111, non encore disponible au public à la date de priorité de la présente demande de brevet).

En fait, si l'on prévoit des conditions selon lesquelles le rendement minimum en  $P_2O_5$  solubilisé par du HCl dilué doit être de 75% et que le

degré minimal de pureté du produit final soit de 40%, on peut déterminer, en fonction d'une variable du procédé, les conditions dans lesquelles le procédé peut être mis en œuvre. Un tel exemple est représenté sur le graphique de la figure 1, à propos d'un minerai de phosphate donné. Les pour-cents en ordonnées représentent soit le degré de pureté du produit final (courbe en trait plein), soit le rendement en  $P_2O_5$  solubilisé (courbe en traits interrompus), et la graduation en abscisse est celle d'une variable quelconque du procédé. Dans la zone grisée, entre les deux points limites A et B, se situent des conditions convenables pour obtenir les valeurs minimales citées dessus, conformément à l'enseignement de la demande PCT/BE03/00111.

Sur la figure 2, un graphique semblable est réalisé, mais avec un minerai de phosphate différent. On peut voir que, pour ce minerai, il n'est pas possible d'atteindre des conditions où à la fois le rendement minimal en  $P_2O_5$  (point A) et le degré de pureté minimal (point B) puissent être rencontrés.

La présente invention a par conséquent pour but de mettre au point un procédé d'attaque chlorhydrique dans lequel le rapport entre le rendement en  $P_2O_5$  solubilisé et le degré de pureté du produit final soit optimisé de façon à permettre une attaque économiquement rentable du minerai, tout en effectuant ce processus dans un appareillage courant, simple et d'un coût économiquement défendable.

On a résolu ce problème, suivant l'invention, par un procédé tel que décrit au début qui comprend une digestion, en une étape et en co-courant, de minerai de phosphate présentant une teneur en  $P_2O_5$  supérieure à 20 % en poids par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique présentant une concentration en HCl inférieure à 10 % en poids et dans lequel, pour atteindre ledit premier pH, ladite neutralisation préalable est effectuée avant ladite première séparation dans ladite liqueur d'attaque, comme milieu aqueux contenant du phosphate de

calcium en solution, l'isolement des impuretés précipitées ayant lieu pendant ladite première séparation de ladite phase solide insoluble et ledit milieu aqueux préalablement neutralisé et soumis à ladite neutralisation ultérieure étant formé de la phase aqueuse séparée, issue de la première séparation.

Comme l'attaque chlorhydrique se passe dans un milieu dilué, et donc non visqueux, la séparation des matières insolubles est mieux réalisable et plus rapide, il n'y a pas de dégagement de chaleur pendant l'attaque qui se passe avantageusement à la température ambiante, et les problèmes de corrosion par l'acide chlorhydrique sont largement évités.

Un simple réacteur muni d'un agitateur, fonctionnant à température et à pression ambiantes, peuvent donc suffire pour le traitement du minerai de phosphate, ce qui représente un appareillage d'un coût particulièrement favorable.

La neutralisation préalable a pour effet de favoriser une précipitation préalable de métaux lourds en particulier le Fe et le Mg et d'autres impuretés telles que le fluor, pour un rendement admissible en  $P_2O_5$  solubilisé pendant l'attaque. Le DCP ainsi obtenu est particulièrement pur, ce à quoi on ne pouvait pas s'attendre par une attaque à l'acide chlorhydrique dilué.

Par part significative des ions phosphate, il faut entendre que plus de 10 % du  $P_2O_5$  solubilisé précipite.

La neutralisation préalable précitée peut avoir lieu par exemple dans une cuve séparée, disposée immédiatement en aval de celle de la digestion. Avantageusement le pH doit être ajusté à une valeur comprise entre 0,8 et 4, de préférence entre 1,3 et 1,5, et cela pour éviter au maximum toute précipitation intempestive de DCP. Les métaux lourds

précipités sont ainsi avantageusement séparés en une seule étape de séparation avec les composants insolubles issus de l'attaque.

L'agent neutralisant suivant l'invention pour la neutralisation préalable est de préférence une base forte choisie parmi le groupe  
5 constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

La digestion en particulier et tout le processus de l'attaque chlorhydrique peuvent être effectués à la température ambiante de préférence. Des températures de 20 à 80°C sont aussi applicables.

10 Enfin la concentration de la solution aqueuse de HCl servant à l'attaque est avantageusement de 3 à 8 %, préférentiellement de 5 à 7,4 %.

L'acide chlorhydrique dilué servant au procédé suivant l'invention peut provenir de n'importe quelle source. On peut par exemple se  
15 procurer de telles solutions aqueuses diluées de HCl sur le marché ou comme effluent d'un autre procédé. On peut aussi diluer dans une phase aqueuse de l'acide chlorhydrique concentré tel que couramment disponible sur le marché. On peut aussi traiter, par de l'acide sulfurique, une solution aqueuse de chlorure de calcium de façon à faire précipiter  
20 du sulfate de calcium et isoler une solution aqueuse de HCl. Une telle solution aqueuse de chlorure de calcium peut être par exemple obtenue comme effluent d'autres procédés, par exemple de certains procédés de fabrication de carbonate de sodium.

Dans le procédé suivant l'invention, le phosphate insoluble issu de  
25 la neutralisation ultérieure, est du monohydrogénophosphate de calcium (DCP) d'un degré de pureté très élevé et simultanément riche en  $P_2O_5$ . Sa teneur en  $P_2O_5$  peut par exemple être de 40 à 50% en poids, quel que soit, au départ, le minerai à teneur en  $P_2O_5$  supérieure à 20 % en poids. Le minerai de phosphate peut avantageusement présenter une teneur en  
30  $P_2O_5$  de 25 à 35 % en poids.

Au cours de la neutralisation ultérieure, le pH est avantageusement ajusté à une valeur d'au moins 4,5, de préférence d'au moins 5. A ce pH, la totalité des ions phosphate en solution dans la phase aqueuse, sous la forme de dihydrogénophosphate de calcium (MCP), passe à l'état de DCP insoluble. Cette neutralisation est de  
5 préférence effectuée par une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, le  
10 procédé comprend un traitement de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage au moins partiel, vers l'étape de digestion, de la  
15 phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Suivant une forme de réalisation perfectionnée de l'invention, le procédé comprend en outre une neutralisation supplémentaire de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium, par une addition d'un agent  
20 neutralisant, de manière à ajuster, dans cette solution aqueuse, un pH supérieur au pH de la neutralisation ultérieure, et à précipiter des impuretés résiduelles, et une élimination de ces impuretés à partir de ladite solution aqueuse, un traitement de celle-ci par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium  
25 insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Par cette étape de procédé on peut faire précipiter toutes les impuretés  
30 non désirées, par exemple des métaux amphotères, et réaliser un



système recyclé fermé, sans augmentation progressive de la teneur de ces impuretés dans le cycle.

D'autres indications à propos du procédé d'attaque suivant l'invention sont données dans les revendications annexées.

- 5 D'autre détails et particularités de ce procédé ressortiront également de la description donnée ci-après d'exemples non limitatifs, avec références aux dessins annexés.

Les figures 1 et 2 représentent des graphiques déjà décrits ci-dessus.

- 10 La figure 3 représente, sous la forme d'un schéma d'écoulement, un exemple de réalisation de module de production de DCP, dans lequel on met en œuvre un procédé d'attaque de minéral de phosphate suivant l'invention.

- Ainsi qu'il est illustré sur la figure 3, un minéral de phosphate  
15 extrait présentant une teneur en  $P_2O_5$  de 28 à 32 % en poids est alimenté en 1 dans une cuve de digestion 2 où il est soumis, en une seule étape, à une attaque en co-courant par une solution d'acide chlorhydrique de l'ordre de 5 % en poids, amenée dans cette cuve par un conduit 3. Par minéral de phosphate tel qu'extrait, on entend qu'il n'est soumis ni à une  
20 calcination, ni à un broyage fin, en particulier dans les mines où le minéral extrait se présente sous forme poudreuse. S'il s'agit de minéral d'origine volcanique, un simple concassage peut être prévu à une taille de grains de l'ordre de 150 à 500  $\mu m$ .

- Dans la cuve de digestion 2, la dissolution de phosphate de  
25 calcium est effectuée à la température ambiante et elle est rapide et intense, sous la forme de  $H_3PO_4$  et de MCP soluble.

- On peut prévoir alors d'introduire un agent neutralisant, tel que par exemple de la chaux hydratée, dans une cuve de neutralisation préalable 9 qui est agencée en aval de la cuve de digestion 2 et à laquelle elle est  
30 reliée par le conduit 8. Cette introduction d'agent neutralisant se fait par

un conduit 10 et elle a pour effet de maintenir dans la cuve 9 un pH qui sera, par exemple, compris entre 1,3 et 1,5. A ce pH élevé, les métaux lourds, tels que Fe, et d'autre impuretés, telles que F, dissous à partir du minerai par l'attaque chlorhydrique, sont précipités et l'on obtient une  
5 suspension de particules solides. Le liquide trouble ainsi obtenu est envoyé par le conduit 11 à un dispositif de séparation 6, par exemple un filtre-presse, où les solides, c'est-à-dire les insolubles issus de l'attaque chlorhydrique et les substances précipitées dans la cuve 9, sont séparés ensemble en 7, après addition avantageuse d'un adjuvant de filtration  
10 approprié, connu en soi, et éliminés.

La phase liquide issue de la séparation contient sous forme dissoute de l'acide phosphorique, du phosphate monocalcique MCP, du chlorure de calcium et quelques impuretés résiduelles.

La phase aqueuse séparée contenant des ions phosphate,  
15 calcium et chlorure qui provient du dispositif de séparation 6 par le conduit 12 est alors transférée dans une cuve de neutralisation ultérieure 13, où l'on précipite le phosphate dicalcique DCP par introduction dans la phase liquide, en 14, d'un agent neutralisant, du même type que décrit précédemment, par exemple du carbonate de calcium ou du lait de  
20 chaux. Ici avantageusement le pH va atteindre une valeur de l'ordre de 5, à laquelle tout le MCP est converti en DCP insoluble dans l'eau.

Pour séparer le précipité, on peut par exemple évacuer en 15 le milieu neutralisé et le faire passer notamment sur un filtre à bande 16 où l'on sépare la matière solide, c'est-à-dire un gâteau humide de DCP 17,  
25 contenant approximativement 40-50 % en poids de  $P_2O_5$ , analysé sur produit sec, 25-28 % de Ca et des traces minimales d'impuretés. Le filtrat est évacué en 18. Il consiste en une solution aqueuse de  $CaCl_2$ , aisément éliminable, car peu polluante, et même facilement revalorisable. Le chlorure de calcium peut être utilisé par exemple comme produit  
30 antigel sur les chaussées.

Au cours de cette attaque chlorhydrique, on peut obtenir un rendement en  $P_2O_5$  solubilisé supérieur à 75%, de préférence à 90% et très avantageusement à 95% en poids. Même à un rendement d'attaque aussi élevé, on obtient dans le DCP, obtenu en 17, des degrés de pureté supérieurs aux valeurs minimales habituellement requises, comme par exemple une teneur maximale en F de 0,2 % et en Fe de 0,05 %.

Au lieu d'évacuer la solution aqueuse de  $CaCl_2$ , issue du filtre à bande 16, on peut aussi prévoir de la diriger, par des conduits 19 et 20, vers un réacteur 21 qui est alimenté par le conduit 22 en une solution aqueuse d'acide sulfurique. Dans ce réacteur, agité à une température d'environ 60°C, pendant une heure, il se forme du sulfate de calcium insoluble, qui précipite sous une forme très pure. Par le conduit 23, la liqueur résultant de l'attaque sulfurique est soumise à une étape de séparation, par exemple par filtration en 24. La phase solide formée du sulfate de calcium est évacuée en 25 et la phase liquide formée d'une solution aqueuse de HCl très pure est renvoyée, par le conduit 26, au conduit d'alimentation en acide chlorhydrique dilué 3.

Comme l'acide sulfurique est plus fréquent et plus disponible en grandes quantités que l'acide chlorhydrique, ce recyclage permet d'améliorer encore le rendement de l'attaque chlorhydrique et même de prévoir celle-ci en des endroits où le HCl est difficile à se procurer.

D'une manière alternative, on peut, préalablement au réacteur d'attaque sulfurique, faire passer la solution aqueuse de  $CaCl_2$  issue du filtre à bande 16 dans une cuve de neutralisation supplémentaire 27, en passant par le conduit 28.

Dans cette cuve 27 on introduit à nouveau un agent neutralisant, en 29, de préférence de la chaux hydratée ou du carbonate de calcium, de façon à atteindre un pH de l'ordre de 9-10, ce qui a pour effet de faire précipiter toutes les impuretés résiduelles, telles les métaux amphotères, etc. La suspension obtenue est transférée par le conduit 30 à un

séparateur 31. Le gâteau séparé est évacué en 32 et le filtrat très pur formé de  $\text{CaCl}_2$  en solution aqueuse est conduit, par l'intermédiaire des conduits 33 et 20, au réacteur d'attaque sulfurique 21.

On peut bien entendu envisager aussi d'alimenter la source en  
5 acide chlorhydrique dilué par une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  issue d'un autre procédé en traitant éventuellement préalablement cette solution aqueuse par une attaque sulfurique, comme dans le réacteur 21, après éventuellement une neutralisation comme dans le dispositif de neutralisation 27.

10 L'invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à l'aide d'un exemple de réalisation, donné à titre non limitatif.

#### Exemple

a. Du minerai de phosphate d'origine syrienne présentant une teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 30 % en poids est mis en oeuvre.

15 L'attaque du minerai est effectuée de manière discontinue à l'aide d'une solution aqueuse présentant une teneur pondérale en HCl de 7,4 %, à la température de 25°C. Dans cet exemple, la digestion est effectuée en co-courant dans un réacteur muni d'un agitateur et elle dure environ 30 minutes par lot.

20 La quantité de HCl ajoutée est déterminée par un rapport molaire entre le HCl ajouté au minerai et le Ca présent dans celui-ci (un rapport  $\text{HCl}/\text{Ca} = 1$  étant défini comme une addition de HCl telle que tout le Ca du minerai est dissous sous forme de  $\text{CaCl}_2$  dans la phase aqueuse). L'attaque du minerai est dans cet exemple réalisée à plusieurs rapports  
25  $\text{HCl}/\text{Ca}$  variant de 0,6 à 0,9.

Après la digestion, la suspension est filtrée et le filtrat est soumis à une neutralisation par de la chaux hydratée de façon à obtenir un gâteau de DCP précipité.

Une analyse du rendement en  $P_2O_5$  solubilisé et des teneurs en F<sup>-</sup> et en Fe<sup>++</sup> dans le DCP est alors effectuée, ce qui donne les résultats suivants :

Rapport HCl/Ca	Rendement en $P_2O_5$ solubilisé % en poids	Fraction de minéral sous forme de résidu % en poids	Fluor dans DCP % en poids	Fer dans DCP % en poids
0,6	80	55	0,41	0,06
0,7	92	52	0,48	0,064
0,8	95	48	0,65	0,096
0,9	96	47	0,78	0,12

5 Comme on peut le voir, bien que le rendement en  $P_2O_5$  solubilisé soit tout à fait acceptable, les teneurs en Fe et F dans le DCP final sont trop élevées ( $F > 0,2$  % en poids et  $Fe > 0,05$  % en poids).

b. On effectue une attaque du même minéral. L'attaque du minéral a lieu de manière discontinue à l'aide d'une solution aqueuse  
10 présentant une teneur pondérale en HCl de 7,4 %, à la température de 25°C. Dans cet exemple la digestion dure environ 30 minutes par lot et le rapport molaire HCl/Ca est réglé à 0,9.

Avant la première séparation liquide/solide, on effectue un contrôle du pH par de la chaux hydratée, et cela pour ajuster différentes valeurs,  
15 puis on filtre, et on neutralise à nouveau pour faire précipiter le DCP qu'on sépare sous forme d'un gâteau.

Le résultat des analyses donne les valeurs suivantes :

pH	Rendement en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solubilisé % en poids	Fluor dans DCP % en poids	Fe dans DCP % en poids
0,6	95	0,79	0,12
1,3	78	0,25	0,05
1,5	77	0,074	0,04
1,7	67	0,047	0,036
1,9	54	0,055	0,036

Comme on peut le voir, en ajustant le pH dans la gamme de 1,3 à 1,5 avant la filtration de la première séparation liquide/solide, on rend  
5 parfaitement exploitable un minerai qui, sans préneutralisation, ne l'était pas, du moins par une attaque à l'acide chlorhydrique dilué. Les rendements en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubilisé sont encore acceptables et le degré de pureté du produit final obtenu est excellent. Une seule étape de séparation d'impuretés est nécessaire pour cela.

10 Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée à cet exemple de réalisation et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'attaque de minerai de phosphate, comprenant :
- - 5 – une digestion de minerai de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque constituée d'une phase aqueuse, dans laquelle du phosphate de calcium est en solution, et d'une phase solide insoluble, contenant des impuretés,
  - 10 – une première séparation entre la phase solide insoluble et la phase aqueuse de la liqueur d'attaque,
  - une neutralisation préalable d'un milieu aqueux contenant du phosphate de calcium en solution à un premier pH inférieur au pH auquel une part significative de ce phosphate de calcium en solution
  - 15 précipite sous forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP), avec précipitation d'impuretés,
  - un isolement des impuretés précipitées à partir du milieu aqueux préalablement neutralisé,
  - une neutralisation ultérieure dudit milieu aqueux préalablement
  - 20 neutralisé à un second pH supérieur au premier pH susdit, avec précipitation de DCP, et
  - une deuxième séparation entre le milieu aqueux ultérieurement neutralisé, qui est une solution aqueuse de chlorure de calcium, et du DCP précipité,
  - 25 caractérisé en ce qu'il comprend, une digestion, en une étape et en co-courant, de minerai de phosphate présentant une teneur en  $P_2O_5$  supérieure à 20 % en poids par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique présentant une concentration en HCl inférieure à 10 % en poids et en ce que, pour atteindre ledit premier pH, ladite neutralisation
  - 30 préalable est effectuée avant ladite première séparation dans ladite

liqueur d'attaque comme milieu aqueux contenant du phosphate de calcium en solution, l'isolement des impuretés précipitées ayant lieu pendant ladite première séparation de ladite phase solide insoluble, et ledit milieu aqueux préalablement neutralisé et soumis à ladite  
5 neutralisation ultérieure étant formé de la phase aqueuse séparée, issue de la première séparation.

2. Procédé suivant la revendications 1 , caractérisé en ce que ledit premier pH de la liqueur d'attaque est ajusté par ladite neutralisation préalable à une valeur comprise entre 0,8 et 4, de  
10 préférence entre 1,3 et 1,5

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit second pH de ladite phase aqueuse séparée issue de la première séparation est ajusté par ladite neutralisation ultérieure à une valeur d'au moins 4,5, de préférence d'au moins 5.

15 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites neutralisations préalable et ultérieure sont réalisées à l'aide d'une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde , de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

20 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la digestion est effectuée à température ambiante.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable de formation de  
25 ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique, par dilution d'acide chlorhydrique concentré dans l'eau.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable de formation de ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique, par traitement par de



l'acide sulfurique d'une solution aqueuse de chlorure de calcium et élimination à partir de celle-ci d'un précipité de sulfate de calcium.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le minerai de phosphate présente une teneur  
5 en  $P_2O_5$  de 25 à 35 % en poids.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique mise en œuvre dans la digestion présente une concentration en HCl de l'ordre de 3 à 8 %, de préférence de 5 à 7,4 % en poids.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend un traitement de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du  
15 précipité de sulfate de calcium et un recyclage au moins partiel, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

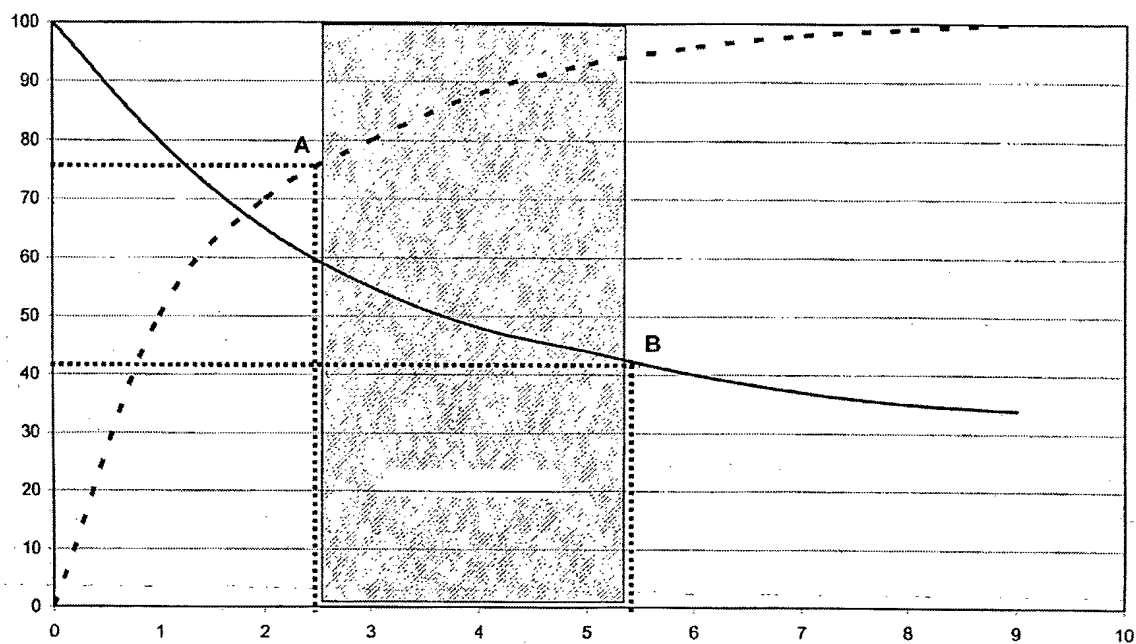
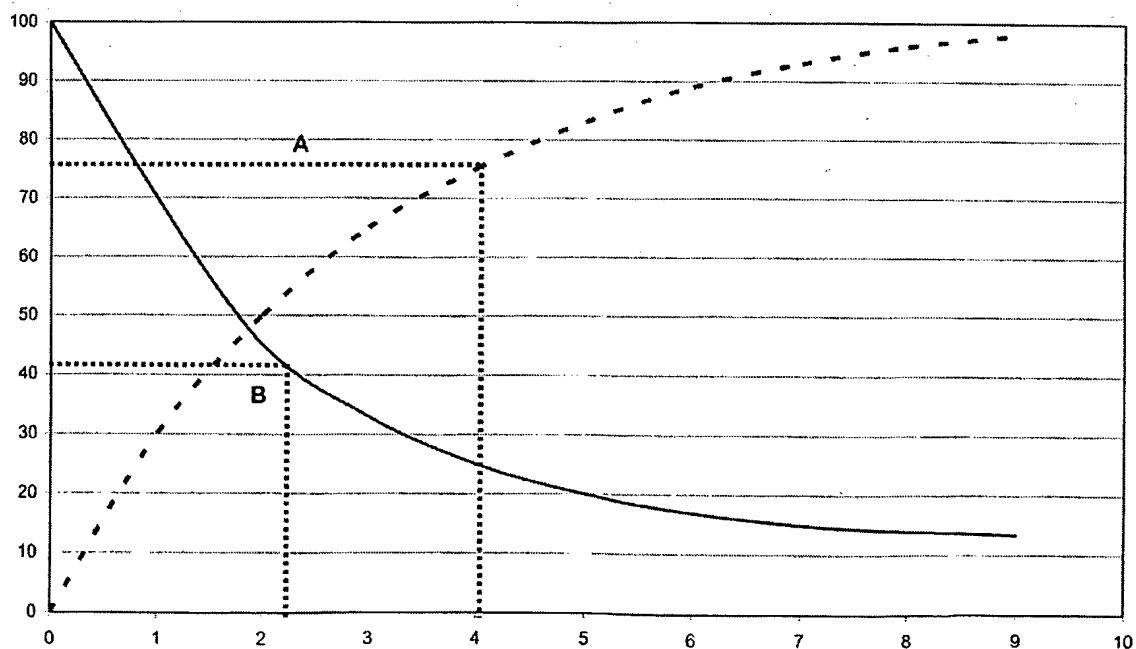
11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une neutralisation  
20 supplémentaire de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium, de manière à ajuster, dans cette solution aqueuse, un pH supérieur au pH de la neutralisation ultérieure, et à précipiter des impuretés résiduelles, et une élimination de ces impuretés à partir de ladite solution aqueuse, un traitement de celle-ci par une solution aqueuse d'acide sulfurique avec  
25 formation de sulfate de calcium insoluble, qui précipite, et d'une phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, un isolement du précipité de sulfate de calcium et un recyclage, vers l'étape de digestion, de la phase aqueuse à base d'acide chlorhydrique, pour former ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

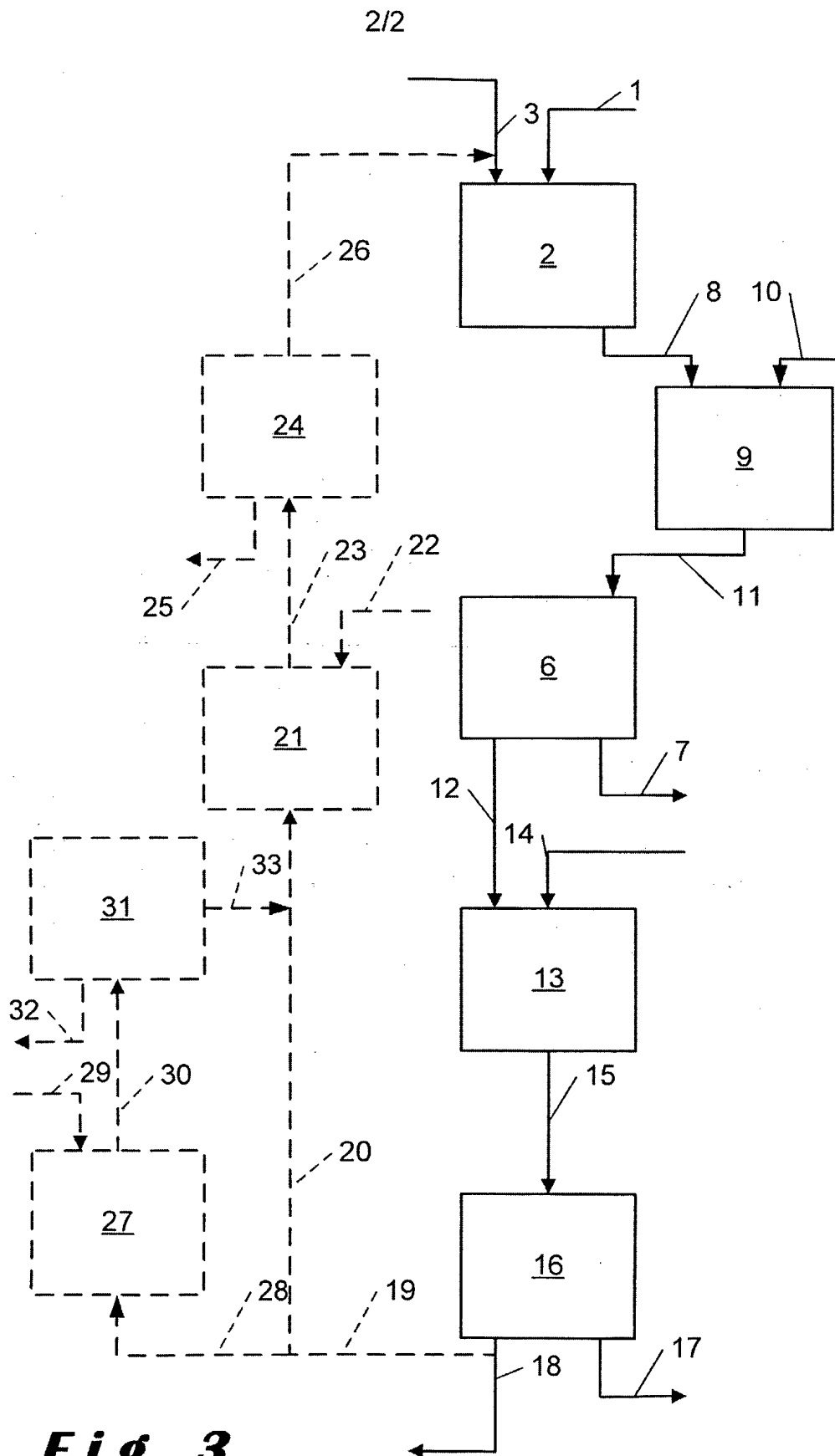
12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le pH de ladite solution aqueuse de chlorure de calcium est ajusté par ladite neutralisation supplémentaire à une valeur d'au moins 8,5, de préférence d'au moins 9.

5                   13. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la neutralisation supplémentaire est réalisée à l'aide d'une base forte choisie parmi le groupe constitué de l'hydroxyde, de l'oxyde et des sels solubles dans l'eau de calcium, de sodium, de potassium et/ou d'ammonium.

10                   14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la digestion a lieu dans un réacteur muni d'un agitateur.

1/2

**Fig. 1****Fig. 2**

**Fig. 3**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No  
PCT/EP2004/053697

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B25/22 C01B25/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	FR 2 115 244 A (UNITED STATES GYPSUM COMPANY) 7 July 1972 (1972-07-07) claims 1,2,9,11 page 5, line 11 - page 6, line 10 page 7; line 14 - line 16 example 2	1-10,14
Y	-----	11-13
Y	US 3 937 783 A (BRUEN CHARLES P ET AL) 10 February 1976 (1976-02-10) claims 1-4 column 8, line 26 - line 46 ----- -/--	11-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

### ° Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2005

Date of mailing of the international search report

28/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter

Application No

PCT/EP2004/053697

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	FR 2 289 443 A (UNITED STATES GYPSUM COMPANY) 28 May 1976 (1976-05-28) claims 1-3,7,14 page 4, line 28 - page 5 page 6, line 16 - line 20 page 8, line 33 - page 9, line 4 page 11, line 25 - line 32 page 12, line 18 - page 14, line 21 figure 3 -----	1-7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1996-257951 XP002295876 & RU 2 046 757 C1 (KIROVO CHEPETS CHEM COMBINE) 27 October 1995 (1995-10-27) abstract -----	1,11-13
A	US 3 988 420 A (FINK CHAVA ET AL) 26 October 1976 (1976-10-26) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter  
nal Application No  
PCT/EP2004/053697

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2115244	A	07-07-1972	US 3919395 A	11-11-1975
			AU 466413 B2	24-05-1973
			AU 3574271 A	24-05-1973
			BE 775505 A1	16-03-1972
			CA 968125 A1	27-05-1975
			DE 2157267 A1	31-05-1972
			DE 2166859 A1	04-03-1976
			ES 396935 A1	01-03-1975
			ES 424837 A1	16-06-1976
			FR 2115244 A1	07-07-1972
			GB 1376320 A	04-12-1974
			IL 38058 A	30-11-1977
			IN 139380 A1	12-06-1976
			ZA 7107535 A	30-08-1972
			US 4012491 A	15-03-1977
US 3937783	A	10-02-1976	IL 46272 A	30-09-1976
FR 2289443	A	28-05-1976	US 4012491 A	15-03-1977
			AU 8511675 A	21-04-1977
			BE 834349 A1	02-02-1976
			BR 7506853 A	17-08-1976
			CA 1034738 A1	18-07-1978
			DE 2547782 A1	06-05-1976
			FI 752980 A	26-04-1976
			FR 2289443 A2	28-05-1976
			GB 1504018 A	15-03-1978
			IN 144533 A1	13-05-1978
			IT 1047836 B	20-10-1980
			JP 51065097 A	05-06-1976
			JP 57029403 B	22-06-1982
			NL 7512503 A	27-04-1976
RU 2046757	C1	27-10-1995	NONE	
US 3988420	A	26-10-1976	IL 44977 A	30-09-1976
			BE 829881 A1	05-12-1975
			CA 1043075 A1	28-11-1978
			ES 438274 A1	16-01-1977
			FR 2273760 A1	02-01-1976
			GB 1485342 A	08-09-1977
			IN 140357 A1	23-10-1976
			IT 1035932 B	20-10-1979

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCT/EP2004/053697

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C01B25/22 C01B25/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	FR 2 115 244 A (UNITED STATES GYPSUM COMPANY) 7 juillet 1972 (1972-07-07) revendications 1,2,9,11 page 5, ligne 11 - page 6, ligne 10 page 7, ligne 14 - ligne 16 exemple 2	1-10,14
Y	-----	11-13
Y	US 3 937 783 A (BRUEN CHARLES P ET AL) 10 février 1976 (1976-02-10) revendications 1-4 colonne 8, ligne 26 - ligne 46 ----- -/--	11-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No  
PCT/EP2004/053697

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	FR 2 289 443 A (UNITED STATES GYPSUM COMPANY) 28 mai 1976 (1976-05-28) revendications 1-3,7,14 page 4, ligne 28 - page 5 page 6, ligne 16 - ligne 20 page 8, ligne 33 - page 9, ligne 4 page 11, ligne 25 - ligne 32 page 12, ligne 18 - page 14, ligne 21 figure 3 -----	1-7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1996-257951 XP002295876 & RU 2 046 757 C1 (KIROVO CHEPETS CHEM COMBINE) 27 octobre 1995 (1995-10-27) abrégé -----	1,11-13
A	US 3 988 420 A (FINK CHAVA ET AL) 26 octobre 1976 (1976-10-26) -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No  
PCT/EP2004/053697

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2115244	A	07-07-1972	US 3919395 A	11-11-1975
			AU 466413 B2	24-05-1973
			AU 3574271 A	24-05-1973
			BE 775505 A1	16-03-1972
			CA 968125 A1	27-05-1975
			DE 2157267 A1	31-05-1972
			DE 2166859 A1	04-03-1976
			ES 396935 A1	01-03-1975
			ES 424837 A1	16-06-1976
			FR 2115244 A1	07-07-1972
			GB 1376320 A	04-12-1974
			IL 38058 A	30-11-1977
			IN 139380 A1	12-06-1976
			ZA 7107535 A	30-08-1972
			US 4012491 A	15-03-1977
US 3937783	A	10-02-1976	IL 46272 A	30-09-1976
FR 2289443	A	28-05-1976	US 4012491 A	15-03-1977
			AU 8511675 A	21-04-1977
			BE 834349 A1	02-02-1976
			BR 7506853 A	17-08-1976
			CA 1034738 A1	18-07-1978
			DE 2547782 A1	06-05-1976
			FI 752980 A	26-04-1976
			FR 2289443 A2	28-05-1976
			GB 1504018 A	15-03-1978
			IN 144533 A1	13-05-1978
			IT 1047836 B	20-10-1980
			JP 51065097 A	05-06-1976
			JP 57029403 B	22-06-1982
			NL 7512503 A	27-04-1976
RU 2046757	C1	27-10-1995	AUCUN	
US 3988420	A	26-10-1976	IL 44977 A	30-09-1976
			BE 829881 A1	05-12-1975
			CA 1043075 A1	28-11-1978
			ES 438274 A1	16-01-1977
			FR 2273760 A1	02-01-1976
			GB 1485342 A	08-09-1977
			IN 140357 A1	23-10-1976
			IT 1035932 B	20-10-1979